ÜBER DIE BESTIMMUNG

DES

GLYCERINS IN FORM VON NITROGLYCERIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

BEI DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN.

VORGELEGT VON

FEDOR DICKMANN

AUS GLEIWITZ AM 10. MÄRZ 1887.

LEIPZIG,

GUSTAV FOCK.

1888 ?

Herrn

PROFESSOR DR. EUGEN SELL

Geheimer Ober-Regierungsrat,
Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes

in

Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0047

Über die Bestimmung des Glycerins in Form von Nitroglycerin.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in ihrem Endziel mit der experimentellen Erledigung der Frage, ob es möglich ist, in vergohrenen Flüssigkeiten, speziell im Wein, das Glycerin durch Überführung in Nitroglycerin, oder richtiger in Salpetersäure-Glycerinäther, quantitativ zu bestimmen.

Da das Glycerin als ein trihydrischer Alkohol die Fähigkeit besitzt, drei verschiedene Salpetersäure-Äther zu bilden, so mussten erst folgende Vorfragen erledigt werden:

1. Ist es möglich, eine dieser drei Verbindungen bei Ausführung der Nitrierung im Kleinen rein zu erhalten, und welche ist dies eventuell?

2. Welchen Einfluss haben die verschiedenen Variationen der Versuchsbedingungen auf die Menge des gebildeten Nitroglycerins, sowie auf dessen Stickstoffgehalt?

Zur Entscheidung der letzteren Frage waren voraussichtlich eine grosse Anzahl von Stickstoffbestimmungen auszuführen und es wurde deshalb Veranlassung genommen, die wichtigsten der für diesen Zweck in Betracht kommenden Methoden und Apparate einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

Danach gliedert sich die Arbeit in drei Teile, die naturgemäss in folgender Reihenfolge angeordnet werden müssen:

I. Versuche über die Methoden der N. Bestimmung im Nitroglycerin.

II. Versuche über die Menge und den N. Gehalt des auf die verschiedenste Weise und unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Nitroglycerins.

III. Versuche, das Glycerin durch Überführung in Nitroglycerin quantitativ zu bestimmen.

I.

Das Nitroglycerin wurde im Jahre 1847 von Sobrero entdeckt. Im Jahre 1862 wurde es von Nobel zuerst fabrikmässig dargestellt und als Sprengmaterial in die Technik eingeführt. Wie bei allen Nitroprodukten, so bot auch hier der N. Gehalt ein einfaches Hilfsmittel für die Wertbestimmung und es lag deshalb das Bedürfnis vor, eine rasche und möglichst genaue Methode zu diesem Zwecke aufzufinden. Die Dumas'sche Methode war für die Technik viel zu zeitraubend und umständlich, zumal ihre Ausführung in diesem speziellen Falle eine ganz besondere Sorgfalt und Geschicklichkeit erfordert.

Beckerhinn wollte die Zersetzbarkeit des Nitroglycerins mittels Kalilauge benutzen. Er wandte eine titrierte alkoholische Lösung derselben in bedeutendem Überschuss an und titrierte nach Vollendung der Reaktion mit $^1/_{10}$ Normal Oxalsäure zurück.

Hess[1]) modifizierte die Beckerhinn'sche Methode dahin, dass er die entstandene Salpetersäure durch Überführung in NO oder in NH_3 bestimmte.

Ador und Sauer[2]), wie auch Hess und Schwab[3]), bewiesen späterhin die Unbrauchbarkeit dieser anscheinend so einfachen Methode, indem sie namentlich auf folgende Fehlerquellen hinwiesen: Bei der Zersetzung bildet sich nicht blos, wie vorausgesetzt, salpetersaures, sondern auch salpetrigsaures Kali. Ein Teil des Alkohols wird auf Kosten der Salpetersäure zu Ameisensäure und Essigsäure oxydiert. Es bilden sich ferner 2—3 % Ammoniak.

Im Jahre 1881 wandte Walther Hempel[4]) die Crum-Lunge'sche Reaktion, die auf der Zersetzung der Nitrate mittels concentrierter Schwefelsäure und Quecksilber beruht, zur Stickstoffbestimmung im Nitroglycerin an und konstruierte gleichzeitig einen dem Lunge'schen Nitrometer nachgebildeten

---

[1]) Fres. Ztschr. 1874. p. 257. — [2]) Fres. Ztschr. 1878. p. 153. — [3]) Fres. Ztschr. 1878. p. 227. — [4]) Fres. Ztschr. 1881. p. 82.

Apparat, der eine rasche und genaue Ausführung der Bestimmung erlaubte.

In demselben Jahre zeigte Wolff[1]), dass auch die Schulze-Tiemann'sche Methode der Salpetersäurebestimmung sich auf das Nitroglycerin übertragen liess, wenn man mittels Kohlensäure die Luft aus dem Apparate verdrängte.

Hampe[2]) ging auf die Beckerhinn'sche Methode zurück. Das bei der Zersetzung frei werdende Ammoniak fängt er mit titrierter Säure auf. Die entstandene Salpetersäure und salpetrige Säure werden durch Aluminium ebenfalls in Ammoniak übergeführt. Die Resultate fallen nach seiner Angabe um 0,33—0,79 % zu niedrig aus. Er brachte ferner an dem Hempel'schen Apparat einige Verbesserungen an und konstruierte gleichzeitig einen neuen. Derselbe war aus einem Geissler'schen Kohlensäureapparat hergestellt, der mit Sauerstoff gefüllt wurde. Die Zersetzung des Nitroglycerins wurde ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber bewirkt. Die enstandenen Gase wurden durch Wasserstoffsuperoxyd geleitet und die dadurch gebildete Salpetersäure titrimetrisch bestimmt.

Man sieht sofort, dass für den beabsichtigten Zweck das Lunge'sche Nitrometer, der Hempel'sche und der Wolff'sche Apparat am geeignetsten erscheinen und sich am meisten empfehlen. Diese drei wurden zu den vergleichenden Bestimmungen ausschliesslich benutzt.

Die Bestimmungen nach Wolff mit dem Schulze-Tiemann'schen Apparat wurden in folgender Weise ausgeführt:

Das Nitroglycerin wurde in einem kleinen Glasnäpfchen von ca. 1 cc Inhalt, wie man es sich leicht durch Absprengen und Abplatten eines gewöhnlichen Wiegeröhrchens herstellen kann, abgewogen.

In das Entwickelungskölbchen wurde etwas Wasser gethan und das Näpfchen senkrecht auf dasselbe hinunterfallen

---

[1]) Repert. d. an. Ch. I. p. 193. — [2]) Fres. Ztschr. 1884. p. 575. —

gelassen. Man hat es auf diese Weise bequem in der Hand, eine bestimmte Menge Substanz, wie sie dem Volumen des Messrohres entspricht, abzuwiegen und vermeidet ein Verspritzen derselben an die Wandungen, durch welches, infolge lokaler Überhitzung, leicht Verluste eintreten können. Durch die eine Bohrung des Stopfens ging ein Trichterrohr mit Dreiwegehahn, das bis fast auf den Boden reichte, durch die andere die gewöhnliche Gasableitungsröhre. In das Trichterrohr kommt die Mischung von Eisenchlorür und Salzsäure. Der Hahn des Trichterrohres wurde nun mit dem Kohlensäureapparat verbunden und die Luft vollständig ausgetrieben. Das Ableitungsrohr tauchte während dessen unter Wasser, es wurde erst kurz vor Abstellung des Kohlensäurestromes in das Sperrgefäss übergeführt und unter das Messrohr gebracht. Wanne und Messrohr wurden mit 20 prozentiger Natronlauge gefüllt.

Nun wurden durch die andere Bohrung des Hahnes einige Kubikcentimeter des Gemisches von Salzsäure und Eisenchlorür zufliessen gelassen und dann, anfangs schwach, später zum Kochen erhitzt, bis der Inhalt fast zur Trockne verdampft war und zu spritzen anfing. Jetzt wurde der Quetschhahn der Ableitungsröhre geschlossen, die Flamme entfernt, ganz kurze Zeit erkalten gelassen und wieder einige Kubikcentimeter der salzsauren Eisenchlorürlösung zufliessen gelassen. Es wird von Neuem erhitzt und der Quetschhahn vorsichtig geöffnet, sobald der Schlauch anfängt, sich aufzublähen. Dieses zweite Erhitzen braucht nur ganz kurze Zeit zu dauern. Man unterbricht nun das Kochen ganz in derselben Weise, wie vorher, stellt am Glashahn die Verbindung mit der äussern Luft her und nimmt den Apparat auseinander.

Die Vorsicht, die Wolff gebraucht, dsss er nur ganz allmählich erhitzt, habe ich nicht für nötig gefunden. Er verwendet die leuchtende nur ca. 1,5 cm hohe Flamme des Bunsen-Brenners und stellt dieselbe ca. 8 cm von der durch Drahtnetz geschützten Bodenfläche des Kolbens auf.

Ich habe, von Beginn des Erhitzens an gerechnet, die

Bestimmung immer in ca. 10—15 Minuten zn Ende geführt. Eine Explosion ist durchaus nicht zu befürchten, selbst dann nicht, wenn das Kölbchen zufällig springt. Ebenso ist es unnötig, die Ableitungsröhre mit einer Kühlvorrichtung zu versehen.

Dagegen ist es nötig, das Kochen mit Eisenchlorür zweimal auszuführen, weil beim ersten Male immer etwas Stickoxyd zurückgehalten wird.

Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Trichterrohres empfehlenswert; auch wird am Schluss das Durchleiten der Kohlensäure erspart.

Die Messröhre wurde nun, wie Wolff angiebt, unter der Oberfläche der Natronlauge verschlossen, einige Male umgeschüttelt und dann in ein grosses Gefäss mit Wasser übergeführt. Nach Verlauf von ungefähr $^1/_2$ Stunde wurde das Volumen abgelesen. Für die Berechnung ergiebt sich folgende Formel, wenn

s = Abgewogene Substanz in gr.,
v = Volumen des NO in Kubikcentimetern,
B = Barometerstand, t = Temperatur,
f = Tension des Wasserdampfes bei t^0,

da die Dichte des NO gegen Wasser = 0,001343 und der N. Gehalt desselben = 46,66 % ist:

$$x = \frac{273 \,.\, (B-f)\ 46{,}66 \,.\, 0{,}001343 \,.\, v.}{760\ (273 + t) \,.\, s}$$

Der Faktor

$$\frac{273 \,.\, 46{,}66 \,.\, 0{,}001343}{760}$$

bleibt konstant und ergiebt ausgerechnet 0,225. Die Formel vereinfacht sich daher und es ist

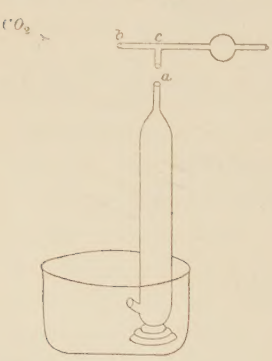
$$x = \frac{v\ (B-f) \,.\, 0{,}225}{s\ (273 + t)}\ \%\ N.$$

Folgende Bestimmungen beweisen, dass die Methode übereinstimmende Zahlen liefert.

No.	s	b	t	v	% N.
1.	0,1085	747	14°	30,7	16,3
2.	0,1014	744	15°	29,0	16,4
3.	0,1302	745	13°	37,1	16,45
4.	0,0645	752	15°	18,0	16,4
1.	0,1044	719	7°	29,1	15,96
2.	0,062	718	10°	17,6	16,00
1.	0,0707	719	7°	21,4	17,31
2.	0,0927	718	19°	28,2	17,24

C. Böhmer[1]) hat im Jahre 1883 einen Apparat angegeben, der es gestattet, das *NO* auch gewichtsanalytisch zu bestimmen, indem er es durch eine gesättigte Chromsäurelösung absorbieren lässt, die ca. 12 % NHO_3 enthält.

Der Apparat war im Laboratorium des Herrn Professor Hilger durch Herrn Greitherr verbessert worden und es wurde Veranlassung genommen, mit demselben vergleichende Bestimmungen auszuführen. Das Gefäss, in dem das Stickoxyd aufgefangen wurde, hatte beistehende Form. Mit diesem war in der angedeuteten Weise ein T Rohr verbunden, das



auf der einen Seite eine kugelförmige Erweiterung hatte und capillar auslief. Daran schloss sich ein U förmiges Chlorcalciumrohr; dann ein Mohr'scher Absorptionsapparat und eine kleine Chlorcalciumröhre, die beide gewogen wurden; schliesslich wieder eine grössere Chlorcalciumröhre und ein Aspirator. Die Arbeit wird in folgender Weise ausgeführt:

Die Natronlauge wird bis *c* hinaufgesaugt; während der Zersetzung bleibt der Quetschhahn bei *a* geschlossen. Nach Vollendung derselben wird der Kohlensäureapparat mit dem T Rohr bei *b* verbunden und die Luft vollständig aus den Apparaten verdrängt. Dann wird *a* ein wenig geöffnet, um

[1]) Fres. Ztschr. 1883. p. 20.

die in ac befindliche Lauge zu entfernen, der Aspirator angefügt und so lange in Thätigkeit gesetzt, bis die Lauge wieder bei c angelangt ist. Der Quetschhahn wird geschlossen, einige Zeit Kohlensäure durchgeleitet, dann wieder Luft aspiriert und schliesslich werden die Apparate gewogen. Die Gesammtzunahme giebt das Gewicht des Stickoxydes.

Der Apparat nimmt viel Raum ein und ist etwas umständlich zu handhaben, er liefert aber Resultate, die sowohl unter sich, als auch mit den volumetrisch erhaltenen genügende Übereinstimmung zeigen. Folgende Zahlen wurden mit einem Nitroglycerin erhalten, das volumetrisch im Durchschnitt 16,4 % Stickstoff ergeben hatte.

Substanz	Gewichtszunahme der Apparate	% N.
0,1015	0,036	16,5
0,1066	0,038	16,6
0,1355	0,048	16,5
0,1375	0,0488	16,5

Es ist vielfach die Meinung verbreitet, dass man bei der volumetrischen Bestimmung des NO die Messröhre möglichst lange im Wasser lassen muss, um richtige Resultate zu erhalten. Die angeführten Zahlen sprechen dagegen. Wurde die Röhre über Nacht im Wasser gelassen, so nahm das Volumen so weit ab, dass am nächsten Morgen die Differenz zwischen der volumetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmung 0,7—1 % betrug. Bei längerem Stehen nahm das Volumen immer weiter ab, wenn auch weniger rasch. Der Vorgang ist wohl so zu erklären, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff in das NO diffundiert und mit diesem weitere Oxydationsprodukte bildet, die vom Wasser gelöst werden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass sich das Volumen in weiten Röhren rascher verringert, als in engen.

Das Nitrometer, das zu den nun folgenden Versuchen diente, unterschied sich vom gewöhnlichen Lunge'schen da-

durch, dass beide Röhren in ihren oberen Teilen zu Kugeln von 100 cc ausgeblasen waren. Da die Teilung erst bei 100 cc anfängt und bei 150 cc wieder aufhört, ist man in die unangenehme Notwendigkeit versetzt, beim Abwiegen der Substanz zwei ziemlich enge Grenzen einhalten zu müssen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die nach kurzer Übung mit dem Instrumente erhalten wurden.

Das Nitroglycerin, dessen N. Gehalt oben zu 15,96 und 16,00 gefunden wurde, ergab folgende Zahlen.

Substanz	B	t	v	% N
0,4520	740	17°	125,4	16,05
0,4550	740	17°	125,3	15,95
0,4628	744	18°	127,1	15,84
0,4797	744	19°	135,1	16,15

Die Resultate stimmen demnach sowohl unter sich, als auch mit den nach der Wolff'schen Methode erhaltenen, befriedigend überein. Der Apparat hat aber verschiedene Nachteile, die auch von anderer Seite schon hervorgehoben worden sind. Es ist schwierig, die Substanz in den Apparat zu bringen, da es kein geeignetes Lösungsmittel für das Nitroglycerin gibt. Nach Ausführung einiger Bestimmungen ist die Grenze des Quecksilbers im Messrohr kaum zu erkennen, und es ist dann schwer zu erreichen, die beiden Büretten so einzustellen, dass keine Druckdifferenz vorhanden ist. Die beiden kugelförmigen Erweiterungen verstärken diese Nachteile noch, da es nicht möglich ist, beide Röhren dicht neben einander zu halten und da das grosse Gewicht an Quecksilber, das man zu tragen hat, den Arm leicht ermüdet. Dazu kommt noch die Kostspieligkeit durch den Verbrauch und die unvermeidlichen Verluste an Quecksilber. Die Vorteile, die der Apparat hat, sind die, dass die einzelnen Bestimmungen sehr rasch ausführbar sind und dass man mehrere derselben direkt hintereinander beendigen kann, ohne den Apparat auseinander zu nehmen oder zu reinigen.

Es wurden auch Versuche gemacht, die beiden bis jetzt beschriebenen Verfahrungsweisen zu combinieren und in folgender Weise zu verfahren: Auf den Boden des Kölbchens, das zur Bestimmung nach Wolff diente, wurde Quecksilber gegossen, das Nitroglycerin im Näpfchen abgewogen und darauf geworfen, Kohlensäure durch den Apparat geleitet, bis die Luft vollständig verdrängt war, dann durch das Trichterrohr 5 cc konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, geschüttelt und $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Dann wurde durch das Trichterrohr Wasser nachgegossen, bis dasselbe den Kolben und die Ableitungsröhre vollständig erfüllte. Die Resultate fielen jedoch nicht günstig aus und zwar bei Anwendung von wenig Quecksilber zu niedrig, bei Anwendung von viel Quecksilber zu hoch.

Auch zeigte die Schwefelsäure stets eine eigentümliche violette Färbung, die jedoch nach Zusatz weniger Tropfen Wasser verschwand. Es mögen folgende Resultate als Beispiele angeführt werden, die mit demselben Nitroglycerin erhalten wurden, das nach Wolff 16,4 % Stickstoff ergeben hatte.

Wenig Quecksilber	15,4	15,2	15,6.
Viel Quecksilber	16,98	17,2	17,4.

Die Schwankungen betragen also ca. ± 1 % und es scheint deshalb nicht unmöglich, dass übereinstimmende Resultate erzielt werden können, sei es durch Einhaltung eines bestimmten Verhältnisses zwischen Quecksilber und Schwefelsäure, oder durch Anwendung eines besonderen Kunstgriffes. Die zu hohen Zahlen lassen sich wohl nur dadurch erklären, dass die Kohlensäure an der Reaktion Teil genommen und Kohlenoxyd gebildet hat. Die Versuche in dieser Richtung konnten leider nicht fortgesetzt werden.

Der Apparat von Walther Hempel ist zu dem Zwecke konstruiert worden, die Schattenseiten des Nitrometers zu vermeiden. Das Reaktionsgefäss und das Messgefäss sind voneinander getrennt, und das Gas wird erst nach Vollendung der Reaktion in die Bürette übergeführt. Der Apparat ist sehr sinnreich konstruiert, aber seine Handhabung bietet

ziemliche Schwierigkeiten, die einen geschickten Arbeiter erfordern und verschiedene Fehlerquellen einschliessen.

Es ist schwierig, die Luft aus dem Entwickelungsgefäss vollständig zu verdrängen, da es leicht vorkommt, dass beim Anziehen der Schraube die Schwefelsäure, und mit ihr ein Teil des Nitroglycerins, durch die Capillare herausspritzt. Man muss sich in der Weise helfen, dass man erst annähernd einstellt und dann in das Druckgefäss Quecksilber nachgiesst, was sehr unbequem ist. Es vergeht ferner eine ziemliche Zeit vom Zusammenbringen der Substanz mit der Schwefelsäure, bis der Stopfen fest eingesetzt, der Verschluss befestigt und die Luft aus dem Entwickelungsgefässe vollständig verdrängt ist.

Verluste sind fast unvermeidlich. Auch kann man sich der Mühe nicht entziehen das Entwickelungsgefäss jedes Mal zu reinigen und das Druckgefäss mit Quecksilber aufzufüllen. Verunreinigung mit der konzentrierten Schwefelsäure und Verluste an Quecksilber sind unausbleiblich. Der Apparat hat gegen das gewöhnliche Nitrometer einige Vorzüge, wie das bequeme Ablesen und die leichte Korrigierung der Druckverhältnisse. Dieselben fallen jedoch nicht sehr schwer ins Gewicht, zumal er etwas kostspielig und zerbrechlich ist. In der Hand so ausgezeichneter Analytiker, wie Hempel und Hampe, mag er wohl seine Schuldigkeit thun, für die gewöhnliche Fabrik- oder Laboratoriumspraxis ist er jedoch nicht zu empfehlen. Beim Überführen des Gases verstopfen sich die Capillaren leicht durch das ausgeschiedene schwefelsaure Quecksilberoxydul. Folgende Tabelle enthält die Zahlen, die mit einem Nitroglycerin von 16,02 $^0/_0$ Stickstoff erhalten wurden.

Substanz	B	t	v	$^0/_0$ N
0,1576	741	15°	39,0	14,07
0,1755	745	17°	49,2	15,80
0,1500	752	16°	38,1	14,23
0,1875	753	20°	47,6	14,87
0,2317	752	20°	63,2	15,40

Nach diesen sämmtlichen Versuchen muss die Wolff'sche Methode als diejenige bezeichnet werden, die den berechtigten Anforderungen an Schnelligkeit, Exaktheit, Bequemlichkeit und Billigkeit am meisten entspricht. In zweiter Reihe kommt das Lunge'sche Nitrometer, in dritter der Hempel'sche Apparat.

Leider hat die Wolff'sche Arbeit nicht die Beachtung gefunden, die sie verdient, es scheint, dass man sich scheut, in der Hitze mit dem Nitroglycerin zu arbeiten, weshalb hier nochmals betont werden muss, dass die Procedur ganz ungefährlich ist.

II.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Handels-Nitroglycerins, besonders nach seinem Stickstoffgehalt, ist vielfach diskutiert worden und es sind dabei verschiedene Ansichten zu Tage getreten.

Hess sagt in seiner bereits citierten Arbeit folgendes: „Williamson hat 1854 eine relative Stickstoffbestimmung in selbst dargestelltem Nitroglycerin vorgenommen, und fand das Volumenverhältnis des bei der Verbrennung gebildeten Stickstoffs zu dem der Kohlensäure wie 1 : 2 und leitet daraus die Formel $C_3 H_5(O . NO_2)_3$ ab. Seitdem wird jedes Sprengöl als Trinitroglycerin angesehen. Williamsons Produkt war indessen, wie er selbst mitteilt, so unrein, dass er davon keine vollständige Analyse machen konnte, indem es sich schon beim Trocknen unter der Luftpumpe mittels Chlorcalcium zersetzte; sein Nitroglycerin wird daher unrein, besonders säurehaltig, gewesen sein. Beckerhinn teilte 1871 eine Analyse mit, das Produkt zeigte 17,9 % Stickstoff."

Hess widerlegt die bisherige Annahme, indem er folgende Zahlen mitteilt, die mit fünf verschiedenen Handelssorten erhalten wurden.

% N. 14,0. 16,1. 13,7. 13,9. 16,6.

Er wandte jedoch zur Bestimmung die modifizierte Beckerhinn'sche Methode an, die, wie späterhin nachgewiesen wurde, um 2—3 % zu niedrige Resultate liefert. (Nur eine seiner

Bestimmungen mit 14,0 % N. war durch die Dumas'sche Methode kontrolliert worden und hatte zufälligerweise ein übereinstimmendes Resultat ergeben.) Danach würden sich die Zahlen ungefähr zwischen den Grenzen 15,7 und 18,6 bewegen. 1878 führte Walter Hempel[1]) eine vollständige Analyse des Nitroglycerins aus und seine Zahlen stimmen befriedigend mit den für reines Trinitroglycerin verlangten überein. Er erhielt im Mittel:

C=15,8. H=2,55. N=18,7.

Die Formel $C_3H_5(ONO_2)_3$ verlangt C=15,86. H=2,20. N=18,5.

In demselben Jahre fanden Ador und Sauer mit der Dumas'schen Methode in drei verschiedenen Sorten:

18,42 18,45 18,52 % N.

Im nächsten Jahre erhielten Hess und Schwab nach derselben Methode 15,68 und 16,12 %.

1882 teilt Wolff eine nach seiner Methode ausgeführte Bestimmung mit, die 18,4 % ergab.

Weitere Analysen scheinen nicht veröffentlicht worden zu sein. Nach diesen Angaben ist es unzweifelhaft, dass es in der Technik ein Verfahren gibt, mit Hilfe dessen ein Nitroglycerin hergestellt wird, das als reines Trinitroglycerin gelten muss. Es ist aber eben so unzweifelhaft, dass auch andere Produkte im Handel vorkommen, die einen geringeren Stickstoffgehalt besitzen. Das reine Dinitroglycerin würde 15,38 % N. verlangen, und die angeführten Zahlen bewegen sich, so weit sie nach einwandfreien Methoden erhalten wurden, zwischen den Grenzen von 15,38 und 18,5. Nur die Analyse von Hess mit 14,0 % nach Dumas macht eine Ausnahme. — Das Verfahren, nach dem in der Technik das Nitroglycerin hergestellt wird, ist erfahrungsgemäss das folgende:

Man mischt 5 Teile Schwefelsäure von mindestens 66° Bé. mit 3 Teilen Salpetersäure von 48° Bé., die chlorfrei sein muss und nicht über ½—1 % salpetrige Säure enthalten darf.

In dieses Gemisch wird nach dem Erkalten 1 Teil

---

[1]) Fres. Ztschr. 1878. p. 420.

Glycerin unter stetem Umrühren und starkem Kühlen zufliessen gelassen.

Nach einigen Stunden werden die beiden Schichten getrennt, das Nitroglycerin erst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen, mit verdünnter Sodalösung behandelt und schliesslich getrocknet. Für den hier beabsichtigten Zweck war dieses Verfahren unbrauchbar, und es wurde nach vielfachen Versuchen das folgende als das geeignetste gefunden:

(So weit mit Schwefelsäure gearbeitet wurde, war das Nitrirgemisch das oben angegebene und seine Komponenten, besonders die Salpetersäure, genügten den gestellten Anforderungen).

Das Glycerin wurde in einem gewöhnlichen verschliessbaren Wägegläschen abgewogen und das Nitrirgemisch, unter stetem Umrühren mit einem dünnen Glasstabe, aus einer Bürette tropfenweise zugefügt. Das Gläschen wurde während dessen durch Einstellen in kaltes Wasser oder Schnee sorgfältig gekühlt, um jede Erwärmung zu vermeiden. Nach Vollendung der Reaktion wurde das Produkt in einen Scheidetrichter gegossen, in dem sich etwas destilliertes Wasser befand und Gläschen sammt Glasstab sorgfältig abgespritzt. Nun wurde Äther zugefügt und geschüttelt, wobei das Nitroglycerin in den Äther übergeht. Nach Trennung der Schichten wurde das Wasser in ein Becherglas abgelassen und der Äther durch die obere Öffnung in ein Kölbchen abgegossen. Die wässerige Lösung wurde in den Scheidetrichter zurückgegeben und nochmals in der gleichen Weise verfahren. Dies wurde im Ganzen drei- oder viermal wiederholt. Zu den vereinigten Ätherausschüttelungen wurde fein gepulvertes Magnesiumcarbonat zugefügt und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen. Darauf wurde in ein gewogenes Kölbchen mit weitem Halse filtriert, einige Male mit Äther ausgewaschen und auf dem Wasserbade unter Vermeidung des Kochens der Aether abdestilliert. Das rückständige Nitroglycerin wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Zu Begründung dieses Verfahren's diene folgendes: Das

wiederholte Ausschütteln mit Äther, das am meisten auffallen wird, ist durchaus notwendig, denn es wurde gefunden, dass das Nitroglycerin in Wasser nicht unbedeutend löslich ist und demselben nur durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen werden kann.

Diese Thatsache, so einfach sie auch ist, findet sich in keinem Lehrbuche und in keiner der über das Nitroglycerin erschienenen Arbeiten erwähnt, es heisst vielmehr überall: das Nitroglycerin ist in Wasser unlöslich.

Die ätherische Lösung kann nicht mittels Natriumcarbonat von der gelösten Säure befreit werden, da durch dasselbe leicht eine Zersetzung des Nitroglycerins eintreten kann.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Nitroglycerin zeigte eine mehr oder weniger gelbliche Farbe, reagierte völlig neutral oder nur schwach sauer und hinterliess beim Verbrennen auf dem Platinblech keine Asche. Die Ausführung der Manipulationen ist sehr einfach und rasch, nur das Trocknen des Nitroglycerins bis zur Gewichtsconstanz dauert 2—3 Tage. Man darf sich nicht verleiten lassen, durch Zufügen von Chlorcalcium zu der ätherischen Lösung dies beschleunigen zu wollen; denn erstens wirkt das Magnesiumcarbonat allein eben so gut wasserbindend, und zweitens erleidet man bei Anwendung von Chlorcalcium Verluste, die jedenfalls durch den Gehalt desselben an CaO veranlasst werden. Unter sonst gleichen Umständen wurde z. B. aus 1 gr Glycerin erhalten:

Bei Anwendung von Magnesiumcarbonat plus Chlorcalcium 2,11 gr., bei Anwendung von Magnesiumcarbonat allein 2,18 gr.

Beim Abdampfen des Äthers treten Verluste durch Verflüchtigung von Nitroglycerin nicht ein. 1,620 gr wurden in Äther gelöst und derselbe wieder abdestilliert. Es resultierten nach dem Trocknen 1,622 gr.

0,867 gr Nitroglycerin wurden in einen Scheidetrichter gethan, in dem sich stark verdünntes Säuregemisch befand. Es wurden nun die oben beschriebenen Manipulationen damit vorgenommen und schliesslich 0,863 gr Nitroglycerin erhalten. Damit ist die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

Es konnte nun dazu übergegangen werden, mittels derselben zu untersuchen, welchen Einfluss verschiedene Versuchsbedingungen auf die Menge und den Stickstoffgehalt des bei der Reaktion gebildeten Nitroglycerins ausüben. Es mussten dabei in erster Reihe in Betracht kommen die Menge des angewandten Säuregemisches und die Zeitdauer der Einwirkung. In folgenden Tabellen sind die ausgeführten Versuche übersichtlich zusammengestellt. Das Abwägen nahezu gleicher Mengen wurde durch Tropfenzählen ausgeführt.

Der Wassergehalt des angewendeten Glycerins wurde durch Austrocknen im Exsiccator bestimmt. Es wurden gefunden 4,24 und 4,26 %. Die angegebenen Gewichte sind die auf wasserfreies Glycerin umgerechneten.

Wasserfreies Glycerin gr	Nitroglycerin gr	Prozentische Ausbeute an Nitroglycerin	Stickstoffgehalt %	Menge der angewandten Säure cc
0,967	1,673	173	16,57	2
0,968	1,767	183	16,98	4
0,969	2,033	210	17,01	6
0,970	2,195	226	17,17	8
0,959	2,241	233	17,35	10

Die Einwirkung dauerte drei Stunden.

Wasserfreies Glycerin gr	Nitroglycerin gr	Prozentische Ausbeute an Nitroglycerin	Stickstoffgehalt %	Dauer der Einwirkung St.
0,964	1,696	176	17,08	$^1/_2$
0,958	1,877	196	17,22	2
0,962	2,001	208	16,98	5
0,969	1,967	203	16,88	8
0,957	1,780	186	16,86	24

Es wurden 6 cc Säure angewendet.

Diese Tabellen zeigen, dass beide Faktoren, die Menge des Säuregemisches und die Zeitdauer seiner Einwirkung, von grossem Einfluss auf die Ausbeute an Nitroglycerin sind, dass

aber der N. Gehalt desselben dabei nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Die Menge des gebildeten Nitroglycerins wächst in unregelmässiger Weise mit der Menge der Säure. Die Zeit macht ihren Einfluss in der Weise geltend, dass die Menge des Nitroglycerins erst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt. Bei längerem Stehen kann man beobachten, dass die obere, die Nitroglycerinschicht, immer schwächer wird und schliesslich ganz und gar verschwindet. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann noch etwas Nitroglycerin heraus. Die Konstanz im Stickstoffgehalt deutet darauf hin, dass die Bildung und Zersetzung des Glycerins gleichmässig fortschreitet.

Eine Anzahl weiterhin ausgeführter Versuche ergab, dass auch das Unterlassen der Kühlung, die umgekehrte Art der Mischung und Abänderung im Verhältnis der Säuren, keinen wesentlichen Einfluss auf den N. Gehalt äusserten. Die Zahlen schwankten im allgemeinen zwischen 16,7 und 17,2 % extreme Fälle waren mit 16,3 und 17,5 %. Die Bestimmung des erhaltenen Nitroglycerins bot hierbei kein Interesse.

Es war nun zwar sehr erfreulich, dass der Gehalt an N. relativ geringe Schwankungen zeigte, derselbe passte jedoch für keine der drei möglichen Verbindungen. Da es aber wünschenswert war, auf Bildung einer konstanten, chemischen Verbindung hinzuarbeiten, wurden weitere Versuche angestellt. Die Schwefelsäure hat bei dem zur Nitrierung angewandten Gemisch den Zweck, das bei der Reaktion entstehende Wasser zu binden und es lag daher nahe, die Wirkungsweise anderer wasserentziehender Mittel zu benutzen. Es wurden Versuche mit folgenden Substanzen ausgeführt, die sich zur Bildung von Nitroglycerin als geeignet erwiesen: Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Chlorzink, Kaliumbisulfat und schwefelsaurer Kalk (Gyps).

Das Phophorsäureanhydrid wurde im ungefähren Verhältnis von 1 : 2 in die Salpetersäure eingetragen und mit dieser Mischung in derselben Weise gearbeitet, wie oben bei der Schwefelsäure angegeben. Es machten sich dabei

dieselben Einflüsse und in derselben Weise geltend. Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl der ausgeführten Nitroglycerin- und N. Bestimmungen.

No.	Wasserfreies Glycerin gr	Nitroglycerin gr	Prozentische Ausbeute an Nitroglyc.	Gehalt an Stickstoff
1.	0,858	1,808	211	16,1
2.	0,716	1,518	212	16,5
3.	0,507	0,917	180	16,2
4.	0,765	1,560	201	16,2
5.	0,521	1,165	221	16,2

Auch hier sind die Schwankungen in der Menge des Nitroglycerins bedeutend, im N. Gehalt desselben aber nur sehr geringfügig. Derselbe passt aber eben so wenig auf eine konstante Verbindung. Auch die übrigen oben erwähnten Mittel gaben keine besseren Resultate. Bei Anwendung von Chlorzink wurde ein Nitroglycerin mit 16,7 % N. erhalten. Bei Anwendung von $KHSO_4$ ein solches von 16,5 %, bei Anwendung von $CaSO_4$ ein solches von 14,1 % N.

Bei Anwendung eines Schwefel-Salpetersäuregemisches, in das noch P_2O_5 eingetragen war, kam der N. Gehalt auf 18,2 %.

Die Bemühungen, ein bestimmtes Nitroglycerin zu erhalten, mussten nun aufgegeben werden. — Die Thatsache, dass der Stickstoffgehalt sich mit einer einzigen Ausnahme innerhalb der für Di- und Tri-Nitroglycerin feststehenden Grenzen bewegt, musste die Vermuthung erwecken, dass bei der Nitrierung im Kleinen immer Gemenge dieser beiden Verbindungen entstehen, deren Verhältnis zu einander von der Natur des wasserentziehenden Mittels abhängt. Es wurde gehofft, eine Bestätigung dieser Vermutung durch nähere Prüfung der bereits erwähnten Löslichkeit des Nitroglycerins in Wasser liefern zu können.

Die gesammelten Rückstände der einzelnen Bestimmungen wurden vereinigt, mit Wasser einige Male aus-

gekocht und filtriert. Filtrat, wie Rückstand, wurden in der gewöhnlichen Weise behandelt und der Gehalt an Stickstoff bestimmt.

Das gelöste Nitroglycerin zeigte 15,8, das ungelöste 17,3 % N. Aus der Verschiedenheit des N. Gehalts ging hervor, dass das Produkt aus zwei besonderen Verbindungen bestand, die gegen Wasser verschiedene Löslichkeit zeigen. Durch fortgesetzte systematische Behandlung mit kaltem und warmem Wasser gelang es, beide Verbindungen fast rein zu erhalten. Die eine zeigte einen N. Gehalt von 15,55, anstatt 15,38, die andere einen solchen von 18,26, anstatt 18,50. Eine vollständige Reinigung und Trennung ist auf diese Weise nicht zu erreichen, da sich die Verbindungen beim Behandeln mit Wasser etwas zersetzen, wie schon daraus hervorgeht, dass das Wasser stets saure Reaktion annimmt, wie oft man es auch erneuern mag. Die Löslichkeit des Nitroglycerins beträgt ca. 0,170 gr in 100 gr Wasser von 20°. In der Wärme ist es leichter löslich, die Lösung trübt sich beim Erkalten.

Es darf nun wohl angenommen werden, dass beim Nitrieren des Glycerins unter Anwendung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure nur Di- und Trinitroglycerin entstehen. Eine Beimengung von Mononitroglycerin würde sich im N. Gehalt sehr bald äussern, da sein Gehalt daran blos 10,22 % beträgt, die Differenz gegen die beiden anderen also ziemlich beträchtlich ist. Hanriot hat diese Verbindung dargestellt und gibt an, dass sie in Wasser sehr leicht, in Äther aber sehr schwer löslich ist. Der letztern Angabe scheint die oben erhaltene Zahl von 14,1 % N. bei Anwendung von $Ca\ SO_4$ zu widersprechen.

Die erstere ist eine weitere Stütze der weiter oben ausgesprochenen Vermutung, dass das Handelsnitroglycerin immer blos ein Gemenge von Di- und Trinitroglycerin ist, denn dasselbe muss eine sehr vollständige Auswaschung erfahren. Das Verhältnis beider Bestandteile lässt sich aus dem Stickstoffgehalt ermitteln. Die folgende Tabelle kann als Hilfsmittel dazu dienen.

% N.	Trinitro-glycerin	Dinitro-glycerin	% N.	Trinitro-glycerin	Dinitro-glycerin
18,5	100	0	16,78	45	55
18,34	95	5	16,63	40	60
18,19	90	10	16,47	35	65
18,03	85	15	16,32	30	70
17,87	80	20	16,16	25	75
17,71	75	25	16,00	20	80
17,56	70	30	15,84	15	85
17,40	65	35	15,69	10	90
17,25	60	40	15,53	5	95
17,09	55	45	15,38	0	100
16,94	50	50	—	—	—

Die in einigen Arbeiten ausgesprochene Vermutung, dass das Nitroglycerin mit Wasserdämpfen teilweise unzersetzt flüchtig ist, habe ich bestätigt gefunden, besonders durch die physiologischen Wirkungen der Dämpfe.

Aus der Thatsache, dass das Nitroglycerin in Wasser löslich ist, ergibt sich, dass man dasselbe nicht, wie zuweilen angegeben wird (z. B. Dammers Lexikon der Verfälschungen, Artikel „Zündwaaren“) in der Weise auf einen Gehalt an freier Salpetersäure prüfen kann, dass man im wässerigen Auszuge Salpetersäure nachweist. Man wird vielmehr in der Art verfahren müssen, dass man das Nitroglycerin mit trockenem Magnesiumcarbonat anrührt, das Nitroglycerin mit Äther vollständig auswäscht und den wässerigen Auszug des Rückstandes auf Salpetersäure prüft.

Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, dass das Nitroglycerin in reinem konzentrierten Glycerin sich zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit auflöst, die eine schwache Fluorescenz von gelb nach blau zeigt. Auf Zusatz von Wasser wird es nach und nach wieder ausgeschieden. Diese Thatsache wird sich vielleicht bei der Untersuchung der Sprengmittel zur Trennung des Nitroglycerins von ähnlichen Körpern verwerten lassen.

Mit Beziehung auf die Hauptfrage darf auf Grund der gemachten Erfahrungen das Folgende als festgestellt be-

trachtet werden: Beim Nitrieren im Kleinen gelingt es nicht, reines Di- oder Trinitroglycerin zu erhalten. Die Menge des gebildeten Nitroglycerins ist abhängig von der Menge des angewandten Säuregemisches und von der Dauer der Einwirkung. Der N. Gehalt ist davon weniger abhängig, aber abhängig von der Art des wasserabspaltenden Mittels, d. h. so lange dasselbe das gleiche ist, bilden sich Di- und Trinitroglycerin immer in annähernd gleichem Verhältnisse.

Die letztere Thatsache und eine gleich zu erwähnende Beobachtung beim Arbeiten mit Phosphorsäure ermutigten zu weiteren Versuchen, das Glycerin durch Überführen in Nitroglycerin quantitativ zu bestimmen.

III.

Das erste Bedürfnis, nach einer Bestimmungsmethode des Glycerins, machte sich fühlbar, als Pasteur erkannte, dass dasselbe ein normales Produkt der alkoholischen Gährung sei. Die Methode, die Pasteur benutzte, ist im Wesentlichen dieselbe, die noch heute zur Bestimmung des Glycerins in gegohrenen Flüssigkeiten allgemein angewendet wird und den Namen der Neubauer-Borgmann'schen führt. Das Glycerin wird bei derselben, wie bekannt, nach Abscheidung der übrigen in Lösung vorhandenen Körper, in Substanz gewogen. Es stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass diese Methode mit grossen Fehlerquellen behaftet ist, und dass sie nur bei strenger Einhaltung verschiedener Bedingungen einigermassen brauchbare Resultate liefert. Diese Erkenntnis führte dazu, gewisse Vereinbarungen über die Art der Ausführung zu treffen. Die jüngste derselben, von einer Kommission von Oenochemikern im Reichsgesundheitsamt festgesetzt, sei hier angeführt, da sie die am meisten verbreitete ist.

„100 cc Wein werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf ca. 10 cc gebracht, etwas Quarzsand und Kalk-

milch bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und bis fast zur Trockene eingedampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 cc Weingeist von 96 Vol. %, kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, giesst die Lösung durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50—150 cc ausreichen, so dass das Gesammtfiltrat 100—200 ccm beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. Der Rückstand wird mit 10 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefäss mit 15 ccm Äther vermischt, bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgegossene, eventuell filtrierte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschrank trocknet und wägt."

Späterhin wurden noch weitere Vorschläge zur Verbesserung der Methode gemacht. Medicus schlug vor, die Menge des anzuwendenden Kalkes zu normieren. Nessler und Barth zeigten, dass es nötig ist den Äther portionsweise zu der alkoholischen Lösung zuzufügen und schliesslich bis zur Gewichtsconstanz zu trocknen.

Zu dem erstern Vorschlage muss bemerkt werden, dass es richtiger scheint, immer so viel pulverförmig gelöschten Kalk zuzufügen, dass die Menge des darin enthaltenen CaO gleich ist dem Gewicht des in der angewandten Flüssigkeitsmenge enthaltenen Extrakts. Diese wird für den erstrebten Zweck stets ausreichend sein und es wird ein schädliches zu viel oder zu wenig vermieden. Das auf diese Weise erhaltene Glycerin ist aber, wie bekannt, durchaus nicht rein. Es enthält einige Prozente Asche, stickstoffhaltige und die Fehling'sche Lösung reduzierende Substanzen. Löst man es in absolutem Alkohol und fügt das $1^1/_2$ fache Volumen Äther zu, so erfolgt eine starke Ausscheidung, was bei reinem Glycerin nicht der Fall ist. Die Methode liefert ferner in der Hand verschiedener Analytiker, trotz aller Ver-

einbarungen, ganz erhebliche Differenzen. Es wurden deshalb auch eine Reihe anderer Methoden vorgeschlagen, von denen sich jedoch keine einzige Eingang zu verschaffen gewusst hat.

Muter und Kaiser[1]) verwenden die Eigenschaft des Glycerins, die durch Kalihydrat in Kupferoxydsalzen entstehende Fällung mit blauer Farbe aufzulösen.

Benedict und Zsigmondy[2]) oxydieren das Glycerin in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat zu Oxalsäure, und bestimmen die letztere als oxalsauren Kalk.

In neuerer Zeit hat Legler[3]) den Vorschlag gemacht, das Glycerin mit Chromsäure zu oxydieren, wodurch es vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird, und die letztere mit Hilfe eines Geissler'schen Apparats zu bestimmen.

Baumann[4]) findet, dass das Glycerin, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, ein festes, in Wasser unlösliches Estergemenge liefert und will diese Thatsache zur Bestimmung des Glycerins in Getränken verwenden. Erfahrungen über die beiden letzteren Methoden liegen noch nicht vor.

Der Gedanke, das Glycerin in gegohrenen Flüssigkeiten durch Überführung in Nitroglycerin zu bestimmen, ist bisher noch nicht einer experimentellen Bearbeitung unterzogen worden. Die Mängel der jetzt gebräuchlichen und für die Praxis allein wichtigen Methode von Borgmann, rechtfertigen zur Genüge den Entschluss, der Frage näher zu treten, zumal der Gedanke von vornherein einige sehr bestechende Seiten gewinnt durch das hohe Molekulargewicht des Nitroglycerins, seine Unlöslichkeit oder richtiger Schwerlöslichkeit in Wasser und seine Löslichkeit in Äther. Man kann dagegen einwenden, dass das Arbeiten mit dem konzentrierten, stark rauchenden Säuregemisch unangenehm ist, und dass die Giftigkeit und Explosionsfähigkeit des Nitroglycerins Bedenken erregen muss. Das erstere ist richtig und muss ein-

[1]) Berl. Ber. 1881. S. 1011. Repert f. a. Ch. 1882. — [2]) Chemiker-Zeitung. 9. 69 u. 975. — [3]) Repert f. an. Ch. 1887. — [4]) Chem. Ztg. Febr. 1887.

mal mit in den Kauf genommen werden, der letztere Einwand ist jedoch unerheblich, da man das Nitroglycerin durch kurzes Erwärmen mit Alkolol und Kali leicht und sicher unschädlich machen kann. Es wurde während eines halben Jahres ohne besondere Vorsicht damit gearbeitet, und während dieser Zeit weder nach der einen noch nach der andern Richtung eine unangenehme Erfahrung gemacht. Champion und Pellet[1]) haben im Jahre 1875 für Zwecke der Dynamitfabriken eine Methode angegeben, das Glycerin durch Überführen in Nitroglycerin zu bestimmen. Das Verfahren ist folgendermassen beschrieben:

30 gr Glycerin werden mit 250 gr einer Mischung, aus 1 Teil rauchender farbloser Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure von 66° B. behandelt, das so erhaltene Nitroglycerin nach dem Waschen durch Filtrieren über Kochsalz getrocknet und dann gewogen.

100 Teile Glycerin sollten dabei immer 194 Teile Nitroglycerin liefern. Die Methode erweckt, selbst für den beabsichtigten rohen Zweck, wenig Vertrauen und ist wohl kaum je angewendet worden.

Die bereits oben erwähnte Beobachtung bei Ausführung der Nitrierung mit der Lösung von P_2O_5 in Salpetersäure ist folgende:

Führt man die Nitrierung mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure aus, so bewirkt jeder Tropfen desselben, beim Zusammentreffen mit dem Glycerin, eine Trübung durch Ausscheidung von Nitroglycerin. Bei Anwendung von P_2O_5 dagegen bleibt das Glycerin eine Zeitlang völlig klar und durchsichtig, bis sich die Mischung ganz plötzlich trübt und nach kurzer Zeit in zwei Schichten trennt. Fixiert man diesen Moment und notiert die bis dahin verbrauchten Säuremengen, so ergibt sich, dass dieselben den angewandten Glycerinmengen proportional sind.

Folgende Tabelle, die ohne weiteres verständlich ist, gibt die Belege dafür.

---

[1]) Fres. Ztschr. 1875. p. 393.

Glycerin gr	Säure cc	1 cc Säure entspricht Glycerin gr	Aus der Mittelzahl ber. Glycerin gr	Differenz in mg
0,884	3,8	0,233	0,903	+ 9
0,645	2,7	0,239	0,641	— 4
0,483	2,1	0,230	0,499	+16
0,452	1,9	0,238	0,451	— 1
0,476	2,0	0,238	0,475	+ 1
0,702	2,9	0,242	0,689	—13
0,705	2,9	0,243	0,689	—16

Mittel = 0,2376

Eine zweite Versuchsreihe mit einem andern Säuregemisch ist folgende:

Glycerin gr	Säure cc	1 cc Säure entspricht Glycerin gr	Aus der Mittelzahl ber. Glycerin gr	Differenz in mg
0,675	4,7	0,144	0,709	+34
1,040	6,6	0,157	0,996	—44
0,547	3,5	0,155	0,528	—19
0,743	5,0	0 148	0,755	+12

Mittel = 0,151

Die Reaktion erfolgt jedoch nicht immer, das Säuregemisch muss gewissen Anforderungen genügen. Folgende Versuche geben einigen Aufschluss darüber.

50 gr P_2O_5 wurden in 100 gr Salpetersäure vom Sp. G. 1,528, die also als wasserfrei gelten kann, eingetragen. Nun wurden nacheinander je 50 cc derselben Säure, dann 10, 15 und 25 cc Wasser zugefügt und jedesmal die Reaktion mit gewogenen Mengen Glycerin ausgeführt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Glycerin gr	$P_2O_5 : HNO_3$	Verbrauch an Säure cc	1 cc Säure = Glycerin gr
0,886	1 : 2	1,4	0,633
0,871	1 : 3	1,5	0,580
0,916	1 : 4	1,6	0,572
0,770	1 : 5	1,5	0,513
0,623	+10 gr H_2O	3,0	0,210
1,040	+15 gr H_2O	6,6	0,151

Bei Zusatz von 25 gr Wasser trat keine Reaktion mehr ein.

Eine Salpetersäure vom sp. G. 1,475 entsprechend ca. 85 % HNO_3 wurde mit der Hälfte ihres Gewichts P_2O_5 versetzt. Davon entsprach 1 cc = 0,232 gr Glycerin. Das Gemisch wurde mit $^1/_5$ seines Volumens derselben Salpetersäure verdünnt und nun entsprach 1 cc = 0,023 gr Glycerin. Beim Verdünnen mit dem halben Volumen trat keine Reaktion mehr ein.

Auch der Wassergehalt des Glycerins äussert einen Einfluss im gleichen Sinne.

Ein Glycerin, dessen Wassergehalt 6 % betrug, brauchte bei Anwendung von 1,002 gr 4,2 cc eines Säuregemisches.

1,112 gr desselben wurden mit 0,406 gr Wasser versetzt, der Gehalt daran betrug also ca. 45 %. Es wurden verbraucht 9,8 cc.

0,919 gr wurden mit 0,331 gr Wasser verdünnt, der Gehalt daran betrug also ca. 35 %. Es wurden verbraucht 8,8 cc. 0,518 gr wurden mit 0,134 gr Wasser versetzt, was einem Gehalt von ca. 30 % entspricht. Es wurden verbraucht 4,2 cc. Bei einem Wassergehalt von 60 % ging die Reaktion nicht mehr vor sich.

Da beim Eintragen von P_2O_5 in konzentrierte Salpetersäure sich Salpetersäureanhydrid bildet nach der Gleichung

$$2\ HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\ H.PO_3$$

welches durch Wasser wieder zersetzt wird, so scheint dieses die Ursache der eigentümlichen Erscheinung zu sein.

Die Befürchtung, dass die Gegenwart anderer organischer Substanzen störend wirken könnte, erwies sich als unbegründet. Glycerin wurde mit unreinem Traubenzucker versetzt und einige Stunden im Wassertrockenschrank bei 100° stehen gelassen. Die Reaktion trat in gleicher Weise ein.

Durch die besprochene Beobachtung schien ein Mittel gegeben, den einen Faktor, der auf die Menge des gebildeten Nitroglycerins ungünstig einwirkte, auszuscheiden. Die Unschädlichmachung des zweiten konnte weniger Schwierigkeiten bereiten. Die Hauptmasse des Nitroglycerins scheidet sich nach Vollendung der Reaktion in wenigen Minuten an der

Oberfläche aus. Die untere Schicht ist trübe und undurchsichtig, wird aber nach längerem Stehen klar und man hat dann zwei sehr scharf von einander getrennte Schichten. Die Zeit, die dazu nötig ist, ist sehr verschieden, beträgt aber längstens 4—5 Stunden.

Wenn man diesen Zeitpunkt nicht erheblich überschritt, konnten übereinstimmende Resultate erwartet werden. Diese Vermutung bestätigte sich, wie die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche ergaben:

Es wurde zu denselben ein reines Glycerin benutzt, dessen Wassergehalt durch Austrocknen im Exsiccator über Schwefelsäure zu 6,12, 6,20 und 5.82 gefunden wurde, im Mittel also 6,0% betrug.

Angewandtes Glycerin gr	Wasserfreies Glycerin gr	Erhaltenes Nitroglycerin gr	1 gr Glycerin = Nitroglyc. gr	Aus der Mittelzahl berechn. wasserfreies Glycerin
0,901	0,847	1,828	2,158	0,849
0,745	0,700	1,524	2,174	0,708
0,463	0,435	0,941	2,163	0,437
1,058	0,994	2,106	2,120	0,978
0,522	0,491	1,051	2,140	0,488
1,028	0,966	2,089	2,162	0,965
			Mittel = 2.153	

Die Zahlen in der 4. Kolumne zeigen eine für den beabsichtigten Zweck völlig ausreichende Übereinstimmung. Berechnet man, mit Hilfe der Mittelzahl, aus den erhaltenen Nitroglycerinmengen die entsprechenden Glycerinmengen, so resultieren die Zahlen der 4. Kolumne, die von denen der zweiten nur eine geringe Abweichung zeigen. Auch grössere Schwankungen in der prozentischen Ausbeute an Nitroglycerin würden nicht erheblich ins Gewicht fallen, da sich der Fehler bei Umrechnung auf Glycerin um mehr als die Hälfte verkleinert. Die gefundene Mittelzahl gilt natürlich nur für das benutzte Säuregemisch, und muss in jedem einzelnen Falle bei Anwendung anderer Verhältnisse empirisch ermittelt werden.

Auf der so gewonnenen Grundlage konnte nun dazu übergegangen werden, die Bestimmung des Glycerins im Wein auf dieselbe Weise zu versuchen.

Zu den weiteren Versuchen diente ein mittlerer Rheinwein, dessen Glyceringehalt nach der Borgmann'schen Methode bestimmt worden war.

Es wurden gefunden in 100 cc Wein:

1) 0,667. 2) 0,693. 3) 0,685. Mittel 0,682 gr Glycerin.

Um das Glycerin darin in Form von Nitroglycerin zu bestimmen, wurde in der Weise verfahren, dass die Borgmann'sche Methode mit der bisher entwickelten kombiniert wurde.

100 cc Wein wurden in der gewöhnlichen Weise mit Kalk eingedampft, mit Alkohol erschöpft und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen abgedampft. Dann wurde der Rückstand in ein Wägegläschen übergeführt und im Wasserschrank bis fast zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Rohglycerin wurde in der bisherigen Weise nitriert und das Nitroglycerin auf dieselbe Weise abgeschieden.

Die Nitrierung ging zuweilen fast eben so glatt vor sich, wie mit reinem Glycerin.

Anfangs bildet das Gemisch eine weisslich trübe Emulsion, die von fein verteilten Gasbläschen herrührt. Lässt man jedoch, nach Zusatz einiger Kubikcentimeter Nitriersäure ein Weilchen stehen, so steigen dieselben an die Oberfläche und man erhält eine klare, durchsichtige, wenn auch etwas dunkel gefärbte Lösung, in der die plötzliche Trübung und Ausscheidung des Nitroglycerins ganz gut zu erkennen ist.

Einige ausgewählte Versuche ergaben folgende Resultate.

100 cc Wein lieferten:

1) 1,551. 2) 1,474. 3) 1,518 gr. Nitroglycerin.

Da die angewandte Nitriersäure dieselbe war, mit der die weiter oben angeführten Zahlen erhalten worden waren, so ergibt sich, durch Division mit der dort gefundenen Mittelzahl 2,153, folgende Glycerinmenge.

1) 0,702. 2) 0,688. 3) 0,706.

Diese Zahlen stimmen sowohl unter sich, als auch mit den nach Borgmann erhaltenen, genügend überein und beweisen, dass die Möglichkeit einer Verwertung der Methode nicht absolut ausgeschlossen ist.

Die ätherische Lösung des ausgeschiedenen Nitroglycerins war ziemlich stark gelb gefärbt, beim Schütteln mit Magnesiumcarbonat blieb jedoch der grösste Teil des Farbstoffes mit diesem verbunden. Das schliesslich resultierende Nitroglycerin unterschied sich weder in seinen äusseren Eigenschaften, noch in seinem Stickstoffgehalt, wesentlich von dem mit reinem Glycerin erhaltenen. Es wurden gefunden:

1) 15,9. 2) 15,5. 3) 15,7 % N.

Diese drei Bestimmungen bilden jedoch nur Ausnahmen, in der Regel gelang die Nitrierung nicht, oder nur unvollständig. Zwei Missstände stellten sich bei den vielen Versuchen heraus. Zuweilen kam es vor, dass das Gemisch beim Stehen sich plötzlich stark erwärmte und nitrose Gase entwickelte, zuweilen wieder erfolgte auch bei Zusatz von noch so viel Nitriersäure überhaupt keine Ausscheidung von Nitroglycerin. Erst auf Zusatz von Wasser fiel dann etwas davon heraus.

Es wurde versucht, diesen Übelständen in der Weise abzuhelfen, dass das Rohglycerin mit einigen Tropfen rauchender Schwefelsäure im Wassertrockenschrank einige Zeit erwärmt wurde, in der Absicht, das Glycerin in Glycerinschwefelsäure umzuwandeln und die übrigen Beimengungen zu zerstören. Ein Erfolg wurde jedoch damit nicht erzielt. Bessere Resultate wurden zuweilen erhalten, wenn dem Rohglycerin eine Quantität reines Glycerin zugewogen und dann erst die Nitrierung ausgeführt wurde. Doch versagte auch dieses Mittel häufig; es wurde damit wohl die Erwärmung und Oxydation des Rohglycerins vermieden, die Ausscheidung von Nitroglycerin erfolgte jedoch nicht regelmässig und zuverlässig. Eine bestimmte Konzentration der Nitriersäure schien wesentlich zu sein.

Einige der auf diese Weise erhaltenen Resultate sind folgende. Zugewogenes Glycerin auf wasserfrei berechnet.

I. 0,731. 0,662. 0,556.

Gewogenes Nitroglycerin.

II. 2,784. 2,544. 2,346.

Daraus berechnetes Gesamtglycerin durch Division mit 2,153

III. 1,295. 1,183. 1,090.

Differenz III—I gleich Glycerin in 100 cc Wein.

IV. 0,564. 0,521. 0,534.

Die Differenzen zwischen diesen Zahlen und den vorher erhaltenen sind zum Teil darauf zurückzuführen, dass bei diesen letzten Versuchen der Alkohol auf dem Drahtnetz abdestilliert worden war, wobei sich bekanntlich Glycerin verflüchtigt.

Fragt man nach den Ursachen dieser geschilderten Misserfolge, so liegen verschiedene Möglichkeiten vor. Es kann sein, dass die im Rohglycerin noch enthaltenen Verunreinigungen die Schuld daran tragen, oder dass das Glycerin selbst durch die vorbereitenden Manipulationen eine eigentümliche Veränderung in seinen Eigenschaften erfahren hat.

Soll nun die im Anfang gestellte Frage, ob es möglich ist, das Glycerin im Wein durch Überführung in Nitroglycerin quantitaiv zu bestimmen, endgültig beantwortet werden, so scheint es vorderhand noch nicht möglich zu sein, eine definitive Entscheidung zu fällen.

Da einzelne Versuche zu einem befriedigenden Ergebnis geführt haben, so ist die Möglichkeit eines Erfolges nicht ausgeschlossen, sei es, dass die vorbereitenden Arbeiten in geeigneter Weise modifiziert oder gänzlich umgestaltet werden, sei es, dass auf die Verwendung eines festen wasserentziehenden Mittels, oder des Schwefel-Salpeter-Säure-Gemisches zurückgegriffen wird. Es wurde schon oben gezeigt, dass die Menge des entstehenden Nitroglycerins mit der angewandten Säuremenge steigt. Da dieselbe nun eine bestimmte Grenze nicht übersteigen kann, im Maximum können 100 Teile Glyerin, 246,7 Teile Nitroglycerin liefern, so ist es nicht undenkbar, dass bei Anwendung eines grossen Überschusses des Nitriergemisches brauchbare Resultate erhalten werden. Einige qualitative Versuche zeigten, dass die Nitrierung mit demselben ganz gut ausführbar ist.

Weitere Versuche in den angedeuteten Richtungen konnten leider nicht ausgeführt werden und bei der Wichtigkeit der Sache wäre es wünschenswert, dass auch grössere Kreise der gegebenen Anregung Folge leisten und an der Erreichung des gesteckten Zieles mitarbeiten.

Es sei gestattet, das Gesammtergebnis der vorstehenden Arbeit in folgende Sätze zusammenzufassen:

1) Zur Stickstoffbestimmung im Nitroglycerin ist die von Wolff vorgesehlagene Methode am meisten zu empfehlen.

2) Bei der Nitrierung des Glycerins im Kleinen resultieren immer Gemenge von Di- und Tri-Nitroglycerin.

3) Es liegt im Bereiche der Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit, dass es gelingen wird, das Glycerin im Wein durch Überführung in Nitroglycerin quantitativ zu bestimmen.

Schliesslich erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. **Hilger** meinen herzlichen Dank zu sagen für die Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit in jeder Hinsicht hat zu Teil werden lassen.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.